



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.06.2002 Patentblatt 2002/23

(51) Int Cl.⁷: **C08K 9/04, C08L 21/00**

(21) Anmeldenummer: **01127926.2**

(22) Anmeldetag: **23.11.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **29.11.2000 DE 10059236**

(71) Anmelder: **Continental Aktiengesellschaft
30165 Hannover (DE)**

(72) Erfinder:
• **Heinrich, Gert, Dr.
30163 Hannover (DE)**
• **Herrmann, Wolfram, Dr.
31515 Wunstorf (DE)**
• **Kendziorra, Norbert
30827 Garbsen (DE)**
• **Pietag, Thomas
31655 Stadthagen (DE)**
• **Recker, Carla, Dr.
30165 Hannover (DE)**

(54) **Kautschukmischung mit expandiertem Schichtsilikat**

(57) Die Erfindung betrifft eine mit Schwefel vulkanisierbare Kautschukmischung für Reifenlaufstreifen, insbesondere für Reifenlaufstreifen von Rennreifen, die zumindest einen Dienkautschuk, zumindest einen Füllstoff, Weichmacher und weitere übliche Zusatzstoffe enthält.

Für einfache Herstellbarkeit und verbesserte Rutschfestigkeit der Reifen enthält die Kautschukmi-

schung, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschukkomponenten, 5 bis 90 phr zumindest eines Schichtsilikates, welches mit Alkylammoniumionen der allgemeinen Formel $+NR_4$ modifiziert und frei von weiteren durch vorherige Behandlung eingequollenen oder einpolymerisierten Gastmolekülen ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine mit Schwefel vulkanisierbare Kautschukmischung für Reifenlaufstreifen, insbesondere für Reifenlaufstreifen von Rennreifen, die zumindest einen Dienkautschuk, zumindest einen Füllstoff, Weichmacher und weitere übliche Zusatzstoffe enthält. Ferner betrifft sie Fahrzeugreifen, insbesondere Rennreifen, deren Laufstreifen diese Kautschukmischung enthalten.

[0002] Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen werden verschiedenste Füllstoffe, wie z. B. Ruß, Kieselsäure, Alumosilikate, Kaoline, Metalloxide oder Kreide, zugesetzt. Die Füllstoffe tragen dabei nicht nur zur Verbilligung der Kautschukmischungen bei, sondern beeinflussen durch ihre spezifische Wirkung auf den Kautschuk auch die Eigenschaften der unvulkanisierten Kautschukmischung und der daraus hergestellten Reifen. Aktive Füllstoffe, auch verstärkende Füllstoffe genannt, zu denen die meisten Ruße, Kieselsäure und die meisten feinteiligen Silikate zählen, verbessern im Allgemeinen eine Reihe von Vulkanisateigenschaften, wie Festigkeit, Spannungswert (Modul) und Einreißwiderstand, während andere Eigenschaften, wie Reißdehnung und Rückprallelastizität, negativ beeinflusst werden. Die Aktivität des Füllstoffes ist dabei abhängig von der Teilchengröße, der spezifischen Oberfläche, der geometrischen Gestalt der Oberfläche und der chemischen Zusammensetzung.

[0003] In der Vergangenheit wurden die bekannten Füllstoffe in mannigfaltiger Weise untersucht, verändert und modifiziert, um die Eigenschaften von Reifen, die diese Füllstoffe enthalten, zu optimieren. Außerdem wurden in diesem Zusammenhang neue Füllstoffklassen erschlossen.

[0004] Die Schichtsilikate bilden eine dieser Füllstoffklassen, wobei sich bei Schichtsilikaten das Problem ergibt, dass die Schichtsilikate aufgrund ihrer polaren Oberfläche nicht mit herkömmlichen Kautschuken kompatibel sind. D. h., man muss sie vor der Einbringung in eine Kautschukmischung so modifizieren, dass sie organophil und mit der umgebenden Kautschukmatrix kompatibel sind. Das Schichtsilikat lässt sich nur dann gut in der Kautschukmatrix verteilen. Um dies zu erreichen, ist es seit langem bekannt, die normalerweise hydrophile Oberfläche der Schichtsilikate durch Kationenaustausch mit Alkylammoniumionen so zu modifizieren, dass sie organophil wird. Die einzelnen organisch modifizierten Schichten sind dann parallel übereinander angeordnet und bilden kleine Stapel, in denen sich organische und anorganische Schichten regelmäßig abwechseln.

[0005] Einen Überblick über Nanocomposite auf Basis von Polymeren und Schichtsilikaten, ihre Herstellung, Charakterisierung und Verwendung findet man z. B. in dem Artikel "Polymer layered silicate nanocomposites" von M. Zanetti, S. Lomakin und G. Camino in Macromol. Mater. Eng. 279, S. 1 - 9, (2000).

Für die Herstellung von Nanocompositen auf Basis von Polymeren und Schichtsilikaten werden dort vier Verfahren vorgestellt: die In-situ-Polymerisation, die Einlagerung (Intercalation) des Polymers aus einer Lösung, die direkte Einlagerung von geschmolzenem Polymer und die Sol/Gel-Technologie. Diese Verfahren führen dazu, dass die einzelnen Schichten des Silikates aufgeweitet werden und gegebenenfalls sogar vollständig auseinander geblättert (exfoliert) werden. Die einzelnen Schichten haben eine Dicke von ca. 1 nm und sind von Polymer umgeben. Das Vorliegen von Nanocompositen in Polymerwerkstoffen ermöglicht es, die daraus hergestellten Polymerprodukte mit neuen und verbesserten Eigenschaften auszustatten. Das Konzept der Nanocomposite auf Basis von Schichtsilikaten wird vor allem im Bereich der Thermoplaste eingesetzt, um deren Eigenschaften z. B. im Hinblick auf die Zugfestigkeit zu verbessern. Für Thermoplaste sind die vier genannten Verfahren zur Herstellung von Nanocompositen anwendbar, wohingegen für Kautschuke die direkte Einlagerung des geschmolzenen Polymers aufgrund der hohen Viskositäten im herkömmlichen Verarbeitungsbereich nicht möglich ist. Die anderen drei Verfahren sind auch für Kautschuk anwendbar, allerdings sind diese Verfahren technologisch sehr aufwendig und immer mit der Verwendung von Lösungsmitteln verbunden, die im weiteren Verlauf der Verarbeitung solcher Nanocomposite z. B. für die Einmischung in eine vulkanisierbare Kautschukmischung wieder i. A. vollständig entfernt werden müssen.

[0006] Aus der WO 97/00910 ist es bekannt, einen Latex herzustellen, der Schichtsilikat mit eingelagertem Emulsionspolymer enthält. Für die Herstellung solch eines Latex wird das Schichtsilikat zunächst durch Ionenaustausch mit Oniumsalzen organophil ausgebildet und anschließend wird in einer Emulsion ein Kautschuk aus seinen Monomeren in Anwesenheit des organophilen Schichtsilikates in die Schichten des Silikates einpolymerisiert. Dabei bilden sich Nanocomposite aus. Nach der Koagulation und der Trocknung können derartige Nanocomposite in Kautschukmischungen z. B. für Reifeninnengummis mit verringerter Gaspermeabilität verwendet werden.

[0007] In der US 5,576,372 ist die Verwendung von Schichtsilikaten in Reifeninnengummis mit verringerter Gaspermeabilität beschrieben, wobei die Schichtsilikate mit einem reaktiven Kautschuk mit positiv geladenen Gruppen versehen werden. Die Schichtsilikate werden dazu mit einer Lösung, die den reaktiven Kautschuk enthält, i. A. einer Lösung mit organischem Lösungsmittel wie Toluol, behandelt. Der reaktive Kautschuk quillt in und zwischen die Schichten. Alle Lösungsmittel müssen im Anschluss vor der weiteren Verarbeitung z. B. der Einmischung in eine Reifeninnengummimischung entfernt werden. Darüber hinaus sind viele organische Lösungsmittel als ökologisch und toxikologisch bedenklich einzustufen.

[0008] Speziell behandelte Schichtsilikate für Kautschukmischungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und verringerter Gasdurchlässigkeit sind auch aus der US 6,103,817 bekannt. Die speziellen Schichtsilikate werden

vor der Einmischung in die Kautschukmischung zunächst durch Ionenaustausch mit Oniumsalzen organophil ausgebildet und anschließend werden weitere organische Gastmoleküle aus organischem Lösungsmittel oder durch Behandeln des organophilen Schichtsilikates mit den flüssigen Gastmolekülen (bei Substanzen, die einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen) eingebracht/eingequollen, um den Abstand der Schichten im Schichtsilikat zu vergrößern und die Verteilung in der Kautschukmischung zu erleichtern und zu verbessern. Es können ein oder zwei verschiedene Substanzen in das Schichtsilikat eingebracht werden, wobei zumindest eine der Substanzen polare Gruppen aufweisen muss.

[0009] Den drei beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, dass die Schichtsilikate vor der Einmischung in eine Kautschukmischung mit aufwendigen Verfahren so ausgebildet werden, dass die einzelnen Silikatschichten bereits vor der Einmischung durch Kautschukmoleküle voneinander getrennt werden, so dass Nanocomposite vorliegen.

[0010] Aus der US 6,034,164 ist es bekannt, mit Alkylammoniumionen modifizierte Schichtsilikate direkt in eine Kautschukmischung aus zwei speziellen Kautschuken ohne vorherige Einquellung oder Einpolymerisation von Kautschuk oder Gastmolekülen einzumischen. Bei den Kautschuken handelt es sich zum einen um ein nicht-ionisches Polymer mit einem Molekulargewicht > 50000 g/mol und zum anderen um ein nicht-ionisches Polymer, das kompatibel mit dem ersten Polymer ist und dessen Molekulargewicht kleiner ist als das des ersten Polymers. Man erhält durch die während des Mischprozesses auftretenden Kräfte in der Mischung Schichtpakete aus modifiziertem Schichtsilikat mit einer Dicke von mehr als 10 nm. Das vollständige Auseinanderblättern (Exfoliation) soll dabei vermieden werden. Derartige Kautschukmischungen können für die Herstellung von gasundurchlässigen Elastomermembranen, wie z. B. Reifeninnengummis oder Heizbälgen, verwendet werden.

[0011] Kautschukmischungen, die für Reifeninnengummis (Hauptaufgabe: Gasundurchlässigkeit) verwendet werden, genügen i. A. nicht den Erfordernissen, die an Kautschukmischungen von Reifenlaufstreifen gestellt werden. So müssen die verwendeten Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen bewirken, dass die Reifen z. B. hinsichtlich Abrieb, Rutschverhalten, Rollwiderstand, Heat build up, Weiterreißfestigkeit und Kälteflexibilität optimiert werden. Bei Laufstreifen für Rennreifen von z. B. Rennwagen oder Rennkarts wird vor allen Dingen eine hohe Rutschfestigkeit und ein guter Griff bei im Fahrbetrieb vorliegenden Temperaturen gefordert. Diese hohe Rutschfestigkeit kann durch eine Erhöhung des Verlustfaktor $\tan \delta$ im relevanten Temperaturbereich z. B. durch das Einmischen großer Mengen (> 100 phr) an hoch energiedissipativen Rußen, so genannten Rennrußen, erfolgen. Vorteilhaft ist weiterhin, wenn die Reifen im beim Fahrbetrieb vorliegenden Temperaturbereich eine möglichst niedrige Shorehärte aufweisen.

[0012] Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Kautschukmischung für Reifenlaufstreifen, insbesondere für Laufstreifen von Rennreifen, bereitzustellen, die sich einfach und umweltfreundlicher herstellen lässt und die bei den daraus hergestellten Reifen eine hohe Rutschfestigkeit (hoher Reibungskoeffizient, guter Griff) verbunden mit einer Härteabnahme bei erhöhten Temperaturen bewirkt.

[0013] Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass die Kautschukmischung, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschukkomponenten in der Kautschukmischung, 5 bis 90 phr zumindest eines Schichtsilikates, welches mit Alkylammoniumionen der allgemeinen Formel $+NR_4$ modifiziert und frei von weiteren durch vorherige Behandlung eingequollenen oder einpolymerisierten Gastmolekülen ist, aufweist.

[0014] Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred parts of rubber by weight) ist die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungsrezepturen. Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird dabei stets auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke bezogen.

[0015] Überraschenderweise kann durch das Einmischen des mit Alkylammoniumionen modifizierten Schichtsilikates, welches keine weiteren durch eine zusätzliche Vorbehandlung eingebrachten Gastmoleküle aufweist, in Kautschukmischungen für Laufstreifen erreicht werden, dass die Vulkanisate im Vergleich zu herkömmlichen Rußmischungen einen deutlichen Anstieg in den Reibungskoeffizienten und damit in der Rutschfestigkeit bei Temperaturen über 0°C und besonders bei den im Fahrbetrieb in Laufflächen vorliegenden Temperaturen von ca. 40 bis 70°C zeigen. Dieser Effekt kann mit den angegebenen Mengen an Schichtsilikat erreicht werden. Der Anteil an Füllstoff in der Mischung muss nicht, wie mit Rennrußen üblich, auf hohe Füllgrade von mehr als 100 phr, die mit Nachteilen in anderen Reifeigenschaften wie Abrieb und Weiterreißwiderstand verbunden sind, erhöht werden.

[0016] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung weist die Kautschukmischung 40 bis 95 phr des Schichtsilikates auf. Mit diesen Dosierungen können die besten Ergebnisse hinsichtlich einer Erhöhung der Rutschfestigkeit erzielt werden.

[0017] Als Ausgangsmaterial für die modifizierten Schichtsilikate können alle dem Fachmann bekannten natürlichen und synthetischen Schichtsilikate, die zum Ionenaustausch geeignet sind, wie z. B. Montmorillonite, Smektit, Kaolinite und deren Gemische, die z. B. als unterschiedlichste Tonminerale (z. B. Bentonit und Kaolin) in der Natur auftreten, verwendet werden. Die einzelnen Schichten der verwendeten Schichtsilikate sollten eine Schichtdicke von $0,8$ bis $2,0$ nm und einen mittleren Durchmesser von 80 bis 800 nm aufweisen. Die kleinen, extrem dünnen Plättchen können optimal in der Kautschukmischung verteilt und dort angebunden werden.

[0018] Die Oberfläche der Schichtsilikate ist durch Kationenaustausch mit Alkylammoniumionen der allgemeinen

Formel $+NR_4$ modifiziert, wobei das modifizierte Schichtsilikat einen bevorzugten Kohlenstoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist. Die R in dem zur Modifizierung verwendeten Alkylammoniumion können gleich oder verschieden sein und ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten Alkylgruppen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen mit oder ohne Verzweigung und substituierten oder unsubstituierten Aryl- und Benzylgruppen, wobei zumindest ein R eine substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen ist. Dadurch werden Schichtsilikate erzeugt, deren Abstände zwischen den einzelnen Schichten vor einer weiteren Verarbeitung oder Einmischung bei 1,1 bis 5 nm liegen. Besonders bevorzugt ist, wenn für die erfindungsgemäße Kautschukmischung ein Schichtsilikat verwendet wird, das mit einem Dimethyldioctadecylammoniumion modifiziert ist. Derart modifizierte Schichtsilikate haben sich als besonders vorteilhaft bei Erhöhung der Rutschfestigkeit erwiesen.

[0019] Die schwefelvernetzbar Kautschukmischung enthält zumindest einen Dienkautschuk. Dienkautschuke sind alle Kautschuke mit einer ungesättigten Kohlenstoffkette, die sich zumindest teilweise von konjugierten Dienen ableiten. Besonders bevorzugt ist, wenn der Dienkautschuk oder die Dienkautschuke ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe, bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer. Diese Dienelastomere lassen sich gut zu der erfindungsgemäßen Kautschukmischung verarbeiten und zeigen gute Vulkanisateigenschaften.

[0020] Die Kautschukmischung kann als Dienkautschuk Polyisopren (IR, NR) enthalten. Dabei kann es sich sowohl um cis-1,4-Polyisopren als auch um 3,4-Polyisopren handeln. Bevorzugt ist allerdings die Verwendung von cis-1,4-Polyisoprenen mit einem cis-1,4-Anteil > 90 %. Zum einen kann solch ein Polyisopren durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von fein verteilten Lithiumalkylen erhalten werden. Zum anderen handelt es sich bei Naturkautschuk (NR) um ein solches cis-1,4 Polyisopren, der cis-1,4-Anteil im Naturkautschuk ist größer 99 %.

Mit Naturkautschuk lässt sich das Verarbeitungsverhalten verbessern und Rohfestigkeit, Konfektionsklebrigkeit, Kerb- und Weiterreißfestigkeit der Vulkanisate nehmen zu.

[0021] Enthält die Kautschukmischung als Dienkautschuk Polybutadien (BR), kann es sich dabei sowohl um cis-1,4- als auch um vinyl-Polybutadien (40-90 % Vinyl-Anteil) handeln. Bevorzugt ist die Verwendung von cis-1,4-Polybutadien mit einem cis-1,4-Anteil größer 90 %, welches z. B. durch Lösungspolymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren vom Typ der seltenen Erden hergestellt werden kann.

[0022] Bei dem Styrol-Butadien-Copolymer kann es sich um lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (S-SBR) mit einem Styrolgehalt von ca. 10 bis 45 Gew.-% und einem 1,2-Anteil von 10 bis 70 % handeln, welches zum Beispiel unter Verwendung von Lithiumalkylen in organischem Lösungsmittel hergestellt werden kann. Es können aber auch emulsionspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (E-SBR) sowie Mischungen aus E-SBR und S-SBR eingesetzt werden. Der Styrolgehalt des E-SBR beträgt ca. 15 bis 50 Gew.-% und es können die aus dem Stand der Technik bekannten Typen, die durch Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien in wässriger Emulsion erhalten wurden, verwendet werden. E-SBR in Mischungen kann im Vergleich zu S-SBR Verbesserungen bei der Verarbeitung mit sich bringen.

[0023] Zusätzlich zu den genannten Dienkautschuken kann die Mischung aber auch noch andere Kautschuktypen, wie z. B. Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, epoxidierten Naturkautschuk, hydroxylierten Naturkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), enthalten.

[0024] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung enthält die Kautschukmischung zur optimalen Einstellung von Rutschfestigkeit und Härte 2 bis 50 phr zumindest eines Weichmacheröls, wie z. B. Mineralölweichmacher.

[0025] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann außerdem als weiteren Füllstoff 0 bis 85 phr, vorzugsweise 5 bis 50 phr, Ruß enthalten, wobei die Summe aus den Anteilen an Ruß und Schichtsilikat in der Mischung 90 phr nicht übersteigt. Der Zusatz von Ruß bringt verarbeitungstechnische Vorteile und Ruß ist ein preiswerter Füllstoff.

[0026] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können neben Schichtsilikat und Ruß weitere dem Fachmann bekannte Füllstoffe, wie beispielsweise Kieselsäure, Aluminiumoxide, Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele, enthalten.

[0027] Vorteilhafterweise enthält die Kautschukmischung zumindest ein Silan-Kupplungsagens. Das Silan-Kupplungsagens dient zur Anbindung des Schichtsilikates an die umgebenden Kautschukmoleküle. Das Silan-Kupplungsagens reagiert mit den oberflächlichen Silanolgruppen des Schichtsilikates, die nicht mit Alkylammoniumionen belegt sind, während des Mischen des Kautschuks bzw. der Kautschukmischung (in situ). Als Silan-Kupplungsagenzien können dabei alle dem Fachmann für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten Silan-Kupplungsagenzien, die er auch für die Anbindung von Kieselsäure an Kautschuk kennt, verwendet werden. Solche aus dem Stand der Technik bekannten Kupplungsagenzien sind bifunktionelle Organosilane, die am Siliciumatom mindestens eine Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Phenoxygruppe als Abgangsgruppe besitzen und die als andere Funktionalität eine Gruppe aufweisen, die gegebenenfalls nach Spaltung eine chemische Reaktion mit dem Polymer eingehen kann. Bei der letztgenannten Gruppe kann es sich z. B. um die folgenden chemischen Gruppen handeln: $-SCN$, $-SH$, $-NH_2$ oder $-S_x-$ (mit $x = 2-8$).

So können als Silan-Kupplungsagens z. B. 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanato-propyltrimethoxysilan oder 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide mit 2 bis 8 Schwefelatomen, wie z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), das entsprechende Disulfid oder auch Gemische aus den Sulfiden mit 1 bis 8 Schwefelatomen mit unterschiedlichen Gehalten an den verschiedenen Sulfiden, verwendet werden. TESPT kann dabei beispielsweise auch als Gemisch mit Industrieruß (Handelsname X50S der Firma Degussa) zugesetzt werden. Durch die Zudosierung unterschiedlicher Mengen an Schichtsilikat kann der Grad der Ankopplung des Schichtsilikates an die umgebenden Kautschukmoleküle beeinflusst werden und man kann somit die Intensität des Hystereseverlustes und die Verstärkerwirkung und damit die Rutschfestigkeit über weite Bereiche einstellen.

[0028] Des Weiteren kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten. Zu diesen Zusatzstoffen zählen z. B. Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin (6PPD), N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ) und andere Substanzen wie sie beispielsweise aus J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, S. 42-48 bekannt sind, Verarbeitungshilfsmittel wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren wie Stearinsäure, Wachse und Mastikationshilfsmittel wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD).

[0029] Die Vulkanisation wird in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefelspendern durchgeführt, wobei einige Schwefelspender zugleich als Vulkanisationsbeschleuniger wirken können. Als Schwefelspender können dabei beispielsweise Thiuramderivate wie Tetramethylthiuramdisulfid und Dipentamethylthiuramtetrasulfid, Morpholinderivate wie Dimorpholyldisulfid, Dimorpholyltetrasulfid und 2-Morpholinodithiobenzothiazol sowie Caprolactamdisulfid verwendet werden. Schwefel oder Schwefelspender werden im letzten Mischungsschritt in den vom Fachmann gebräuchlichen Mengen (0,4 bis 4 phr, Schwefel bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 2,5 phr) der Kautschukmischung zugesetzt.

[0030] Des Weiteren kann die Kautschukmischung vulkanisationsbeeinflussende Substanzen, wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren, in üblichen Mengen enthalten, um die erforderliche Zeit und/oder die erforderliche Temperatur der Vulkanisation zu kontrollieren und die Vulkanisateigenschaften zu verbessern. Die Vulkanisationsbeschleuniger können dabei zum Beispiel ausgewählt sein aus folgenden Beschleunigergruppen: Thiazolbeschleuniger wie z. B. 2-Mercaptobenzothiazol, Sulfenamidbeschleuniger wie z. B. Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid, Guanidinbeschleuniger wie z. B. Diphenylguanidin, Thiurambeschleuniger wie z. B. Tetraäthylthiuramdisulfid, Dithiocarbamatbeschleuniger wie z. B. Zinkdibenzylthiocarbamat, Aminbeschleuniger wie z. B. Cyclohexylethylamin, Thioharnstoffe wie z. B. Ethylenthioharnstoff, Xanthogenatbeschleuniger, Disulfide. Die Beschleuniger können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, wobei sich synergistische Effekte ergeben können.

[0031] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erfolgt auf herkömmliche Art und Weise in einer oder mehreren Mischstufen. Anschließend wird diese weiterverarbeitet und in die gewünschte Form gebracht. Dann wird in der dem Fachmann bekannten Art und Weise vulkanisiert, wobei die erhaltenen Produkte Vorteile hinsichtlich Spannungswert, Weiterreißwiderstand und Reißdehnung aufweisen.

[0032] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erfolgt auf herkömmliche Art und Weise in einer oder mehreren Mischstufen. Anschließend wird diese weiterverarbeitet z. B. durch einen Extrusionsvorgang und in die entsprechende Form eines Laufstreifenrohlings gebracht. Ein so erzeugter Laufstreifenmischungsrohling wird bei der Herstellung des Reifenrohlings, insbesondere Fahrzeugluftreifenrohlings, wie bekannt aufgelegt. Der Laufstreifen kann aber auch auf einen Reifenrohling, der bereits alle Reifenteile bis auf den Laufstreifen enthält, in Form eines Kautschukmischungstreifens aufgewickelt werden. Nach der Vulkanisation des Fahrzeugreifens weist der Reifen Vorteile in der Rutschfestigkeit auf, die besonders für Rennreifen eine wichtige Rolle spielt. Es ist bei den Reifen unerheblich, ob der gesamte Laufstreifen aus einer einzigen Mischung hergestellt worden ist oder z. B. einen Cap- und Base-Aufbau aufweist, denn wichtig ist, dass zumindest die mit der Fahrbahn in Berührung kommende Fläche aus der erfindungsgemäßen Kautschukmischung hergestellt worden ist.

[0033] Die Erfindung soll nun anhand von einigen Ausführungsbeispielen, die in der Tabelle 1 zusammengefasst sind, näher erläutert werden, ohne jedoch auf diese Beispiele beschränkt zu sein.

[0034] Bei sämtlichen in der Tabelle 1 enthaltenen Mischungsbeispielen sind die angegebenen Mengenangaben Gewichtsteile, die auf 100 Gewichtsteile Gesamtkautschuk bezogen sind (phr). Alle Mischungen ließen sich mit dem Fachmann bekannten Verfahren einfach und unproblematisch mischen. Mit V bezeichnete Mischungen dienen als Vergleichsmischungen, sie enthalten Ruß. Mit E sind erfindungsgemäße Mischungen bezeichnet, die ein modifiziertes Schichtsilikat aufweisen. Die Mischungen 1 und 2 unterscheiden sich in den verwendeten Kautschuken.

[0035] Die verschiedenen Mischungen wurden bei 160 °C unter Druck über die mittels Rheometerkurven ermittelten optimalen Vulkanisationszeiten zu Prüfkörpern vulkanisiert. Mit diesen Prüfkörpern wurden für die Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften bestimmt. Für die Tests an Prüfkörpern wurden folgende Testverfahren angewandt:

- Zugfestigkeit bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Reißdehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Spannungswerte bei 100, 200 und 300 % Dehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504

EP 1 211 283 A1

- Reißkraft bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Shore-A-Härte bei Raumtemperatur und 70 °C gemäß DIN 53 505
- Rückprallelastizität bei Raumtemperatur und 70 °C gemäß DIN 53 512
- Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 0, 30 und 60 °C gemäß DIN 53 513

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	V1	E1	V2	E2
Naturkautschuk	phr	60	60	-	-
Polybutadien ¹	phr	40	40	-	-
E-SBR ²	phr	-	-	100	100
Ruß N220	phr	50	-	80	-
modifiziertes Schichtsilikat ³	phr	-	50	-	80
aromatisches Öl	phr	5	5	40	40
Stearinsäure	phr	2	2	2	2
Zinkoxid	phr	3	3	3	3
Alterungsschutzmittel	phr	1	1	1	1
Schwefel	phr	2	2	2	2
Beschleuniger	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
Eigenschaften					
Zugfestigkeit	MPa	20,0	9,2	15,2	3,6
Reißdehnung	%	406	497	523	559
Spannungswert 100 %	MPa	2,96	2,52	1,35	1,11
Spannungswert 200 %	MPa	8,18	3,73	3,35	1,72
Spannungswert 300 %	MPa	15,04	5,35	6,83	2,35
Reißkraft	N	31,7	21,1	27,8	10,7
Shorehärte bei RT	Shore A	67,5	66,6	53,3	42,7
Shorehärte bei 70 °C	Shore A	65,7	47,0	51,2	27,9
Rückprallelastizität bei RT	%	58,1	43,7	47,0	17,0
Rückprallelastizität bei 70 °C	%	64,5	38,1	60,6	29,2
Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 0 °C	-	0,109	0,160	0,278	0,393
Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 30 °C	-	0,065	0,248	0,237	0,433
Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 60 °C	-	0,061	0,210	0,194	0,334

¹ Ubepol 150, Ube Industries, Japan ² Typ SBR 1500 ³ Schichtsilikat Montmorillonit modifiziert mit Dimethyldioctadecylammoniumionen, Kohlenstoffgehalt ca. 30 Gew.-%

[0036] Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich wird, liegt die Härte der Vulkanisate aus den erfindungsgemäßen Mischungen mit dem Schichtsilikat insbesondere bei erhöhter Temperatur unterhalb der der entsprechenden Vulkanisate aus Mischungen mit Ruß. Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen außerdem im Vergleich zu den nur Ruß als Füllstoff enthaltenden Mischungen einen deutliche Anstieg in den Verlustfaktoren der Vulkanisate bei 0, 30 und 60 °C auf. Ein hoher Verlustfaktor korreliert mit einem hohen Reibungskoeffizienten und dieser ist wiederum ein Maß für die Rutschfestigkeit bzw. den Griff des Reifens auf der Fahrbahn. Die erfindungsgemäßen Mischungen bieten sich also für Reifen die eine hohe Griffigkeit benötigen, wie z. B. Rennreifen, besonders an.

[0037] Die ermittelten Verlustfaktoren für die Mischungen E1 und E2 liegen in der Größenordnung wie man sie auch für herkömmliche Rennwagenreifen, deren Ausgangsmischungen Anteile von über 100 phr an hoch energiedissipativen Rußen aufweisen, findet. So zeigt z. B. eine typische Rußbrennmischung folgende Verlustfaktoren: $\tan \delta$ (0 °C) =

0,53; $\tan \delta$ (30 °C) = 0,38; $\tan \delta$ (60 °C) = 0,30. Die Mischung E2 liegt bei 30 und 60 °C mit ihren Verlustfaktoren sogar noch über diesen Werten.

5 Patentansprüche

1. Mit Schwefel vulkanisierbare Kautschukmischung für Reifenlaufstreifen, insbesondere für Reifenlaufstreifen von Rennreifen, die zumindest einen Dienkautschuk, zumindest einen Füllstoff, Weichmacher und weitere übliche Zusatzstoffe enthält,
dadurch gekennzeichnet, dass
 sie, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschukkomponenten, 5 bis 90 phr zumindest eines Schichtsilikates, welches mit Alkylammoniumionen der allgemeinen Formel $+NR_4$ modifiziert und frei von weiteren durch vorherige Behandlung eingequollenen oder einpolymerisierten Gastmolekülen ist, aufweist.
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 40 bis 85 phr des Schichtsilikates enthält.
3. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die einzelnen Schichten des Schichtsilikats eine Schichtdicke von 0,8 bis 2,0 nm und einen mittleren Durchmesser von 80 bis 800 nm aufweisen.
4. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das modifizierte Schichtsilikat einen Kohlenstoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist.
5. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die R in dem Alkylammoniumion gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten Alkylgruppen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen mit oder ohne Verzweigung und substituierten oder unsubstituierten Aryl- und Benzylgruppen, wobei zumindest ein R eine substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen ist.
6. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkylammoniumion ein Dimethyldioctadecylammoniumion ist.
7. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dienkautschuk oder die Dienkautschuke ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe, bestehend aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien und Styrol-Butadien-Copolymer.
8. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 2 bis 50 phr zumindest eines Weichmacheröles enthält.
9. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als weiteren Füllstoff 0 bis 85 phr, vorzugsweise 5 bis 50 phr, Ruß enthält, wobei die Summe aus den Anteilen an Ruß und Schichtsilikat in der Mischung 90 phr nicht übersteigt.
10. Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zumindest ein Silan-Kupplungsagens enthält.
11. Fahrzeugreifen, insbesondere Rennreifen, enthaltend einen Laufstreifen, der zumindest zum Teil aus einer mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10 besteht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 7926

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 2 531 396 A (CARTER LAWRENCE W ET AL) 28. November 1950 (1950-11-28) * das ganze Dokument *	1	C08K9/04 C08L21/00
X	US 2 886 550 A (GOREN MAYER B) 12. Mai 1959 (1959-05-12) * das ganze Dokument *	1	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199847 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1998-551232 XP002194757 & JP 10 245453 A (TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK), 14. September 1998 (1998-09-14) * Zusammenfassung *	1	
A	DE 38 06 548 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 15. September 1988 (1988-09-15) * Beispiel 2 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08K
Hocherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		2. April 2002	Schueler, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPC FORM 1503 03 82 (p.24/02)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 7926

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02-04-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2531396	A	28-11-1950	KEINE	
US 2886550	A	12-05-1959	KEINE	
JP 10245453	A	14-09-1998	KEINE	
DE 3806548	A	15-09-1988	JP 7030252 B	05-04-1995
			JP 63215775 A	08-09-1988
			JP 7030253 B	05-04-1995
			JP 63221168 A	14-09-1988
			JP 1198645 A	10-08-1989
			JP 1955517 C	28-07-1995
			JP 6084456 B	26-10-1994
			DE 3806548 A1	15-09-1988
			US 4889885 A	26-12-1989

EPQ FORM P-461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82